

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИМОЛИБДАТА НАТРИЯ: ЭНТАЛЬПИИ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ¹

© 2024 г. Н.И. Мацкевич^{a,*}, А.Н. Семерикова^a, В.Д. Григорьева^a, Д.В. Кочелаков^a,
Д.А. Самошкин^{a,b}, С.В. Станкус^b, С.А. Лукьянова^a, В.Н. Шлегель^a,
В.П. Зайцев^{a,c}, Е.Н. Ткачев^a

^aИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bИнститут теплофизики СО РАН, Новосибирск, Россия

^cСибирский государственный университет водного транспорта,
Новосибирск, Россия

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 229.06.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

Стандартная энтальпия образования димолибдата натрия определена методом калориметрии растворения на основании измеренных энтальпий растворения Na_2CO_3 , MoO_3 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в 0.2 М растворе NaOH и литературных данных: $\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) = -2245.3 \pm 6.3$ кДж/моль. С использованием цикла Борна–Габера рассчитана энтальпия решетки: -54730 кДж/моль. Показано, что длина волны люминесцентного излучения уменьшается от 650 нм до 540 нм при переходе от молибдата натрия к вольфрамату натрия, при этом энтальпия решетки уменьшается от -54730 кДж/моль ($\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) до -49030 кДж/моль ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$). Температурная зависимость теплоемкости димолибдата натрия определена в области температур 320–785 К. Показано, что в этом интервале отсутствуют фазовые переходы.

Ключевые слова: монокристалл, димолибдат натрия, теплоемкость, энтальпия.

DOI: 10.31857/S0044453724010059, **EDN:** SGPYJU

Монокристаллы на основе молибдатов и вольфраматов щелочных металлов являются перспективными материалами для оптоэлектроники, фотоники и физики высоких энергий [1–7]. Они являются одними из перспективных материалов для поиска редких событий с участием нейтрино, таких как двойной безнейтринный бета-распад и упругое когерентное рассеяние нейтрино на ядрах. Двойной безнейтринный бета-распад, который был предсказан в 1938 году итальянским физиком Майорано, до сих пор не обнаружен. Изучение процессов упругого когерентного рассеяния нейтрино на ядрах позволит создать миниатюрные детекторы для регистрации излучения от ядерных реакторов, а также найти новые способы передачи информации. Для этих целей необходимы монокристаллы с высоким сцинтилляционным выходом. Термодинамика как наука, изучающая способы передачи и превращения энергии, способна внести свой существенный

вклад в поиск новых перспективных сцинтилляционных монокристаллов [8–10].

Настоящая работа посвящена определению стандартной энтальпии образования, энтальпии решетки, энергии стабилизации и теплоемкости монокристаллического димолибдата натрия. Кроме того, в работе будут представлены корреляции термодинамических и функциональных свойств.

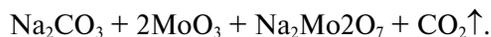
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл димолибдата натрия был выращен низкоградиентным методом Чохральского по методике, описанной в работах [11–13]. Для выращивания использовались Na_2CO_3 («ос.ч.» 5-4 ТУ 6-093-586-76, Донецкий завод химреактивов) и глубоко очищенный оксид молибдена [14–15].

Исходные порошки тщательно перемешивались в стехиометрических пропорциях и помещались для спекания в тот же платиновый тигель и ростовую установку, в которых затем

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

проводился рост кристаллов. Это делалось для уменьшения потенциального загрязнения кристаллов. Твердофазный синтез проводился в диапазоне температур 650–773 К при нагреве со скоростью 20 К/ч в течение 120–190 ч по реакции:



Однофазность полученных спеков проверяли рентгенофазовым анализом и дифференциально-сканирующей калориметрией (дериватограф NETZSCH STA 449F1A-0161-M).

Затем температура в ростовой установке с тиглем поднималась до 905 К и выдерживалась в течение 5 ч для полной гомогенизации расплава. В экспериментах по выращиванию $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ скорость кристаллизации изменялась от 0.3 до 2.5 мм/ч. Скорость вращения варьировалась от 3 до 12 оборот/мин. Общее время процесса выращивания одного кристалла составляло 5–12 дней.

Анализ на примеси элементов Mn, B, Fe, Cd, Ti, Al, Co, Cr, Cu, Ni, Ga, Ge, Mg, K, Li, Zn, Si, Ca, выполненный масс-спектрометрически, показал, что общее содержание примесей не превышает $10^{-5}\%$.

Монокристалл $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ представлен на рис. 1. Характеризация была выполнена рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализами.

Рентгенофазовый анализ порошка $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ выполнен на приборе Bruker D8 ADVANCE (CuK α -излучение, LynxEye XE-T детектор, схема Брэгга–Брентано, вертикальный θ - θ -гониометр, диапазон $2\theta=10$ – 100° , шаг 0.03°) при комнатной температуре. Кристаллы растирали в агатовой



Рис. 1. Монокристалл $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

ступке вместе с гептаном и упаковывали полученную суспензию в углубление стандартной кварцевой кюветы. Дифрактограмма приведена на рис. 2.

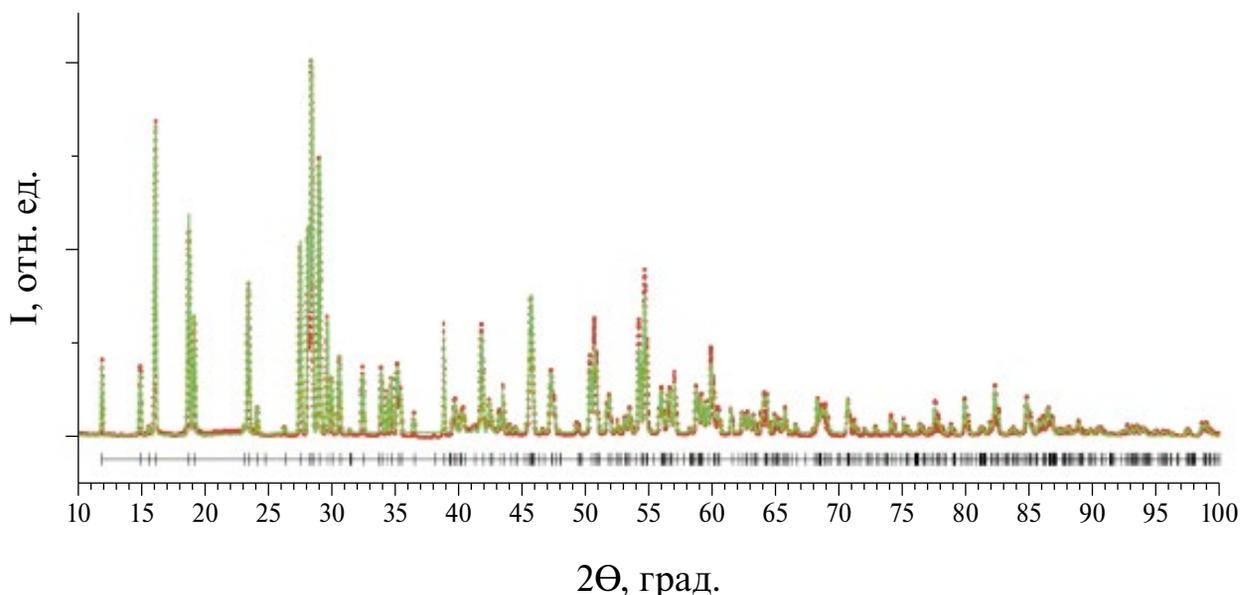


Рис. 2. Дифрактограмма (Bruker D8 ADVANCE, CuK α -излучение) порошка $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ показана красными точками; теоретическая дифрактограмма $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ показана зеленой линией. Вдоль горизонтальной оси показаны теоретические положения рефлексов.

Сопоставление экспериментальной и теоретической дифрактограммы, построенной по результатам рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, показало, что продукт является однофазным.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ проведен на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture (трехкружный гониометр, микрофокусный источник Incoates $\text{CuK}\alpha$ 3.0,

$\text{MoK}\alpha$ -излучение, фокусирование и монохроматизация с многослойными зеркалами Монтея, PHOTON III SPAD детектор, разрешение 768×1024). Температура образца поддерживалась равной 150(2) К при помощи азотного потокового криостата Oxford Cryosystems Cryostream 800 plus. Интенсивности отражений измерены методом ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически с использованием программного комплекса SADABS [16]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов с помощью комплекса программ SHELXL [17]. Координаты атомов и другие характеристики структуры $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ могут быть получены в Кембриджском банке структурных данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk или <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>). Соответствующие кристаллографические характеристики и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Координаты атомов показаны в табл. 2, а некоторые длины связей и величины углов приведены в табл. 3. Изображения структур исследованных соединений получены с помощью программного обеспечения Diamond 3.2 [18].

$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в ромбической сингонии (рис. 3).

Окружение $\text{Mo}(1)$ состоит из шести атомов O. Полиэдр представляет собой искаженный октаэдр. Окружение $\text{Mo}(2)$ состоит из четырех атомов O. Полиэдр представляет собой искаженный тетраэдр. Искажение происходит вследствие удлинения двух связей $\text{Mo}-\text{O}2$ (см. табл. 3).

Окружение $\text{Na}(1)$ состоит из шести атомов O. Полиэдр представляет собой искаженную пентагональную призму. Окружение $\text{Na}(2)$ состоит из шести атомов O. Полиэдр представляет собой октаэдр.

Полиэдры соединяются по ребрам или вершинам, формируя 3D-каркас. Полиэдры Na соединяются между собой по ребру, полиэдры Mo между собой — по вершине, а полиэдры Na и Mo соединяются либо по ребру, либо по вершине.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения стандартной энтальпии образования монокристаллического димолибдата натрия $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ нами был построен термохимический цикл таким образом, что энтальпия растворения димолибдата натрия в 0.2 М NaOH сравнивалась с энтальпиями растворения карбоната натрия и оксида молибдена. Схема термохимического цикла представлена ниже:

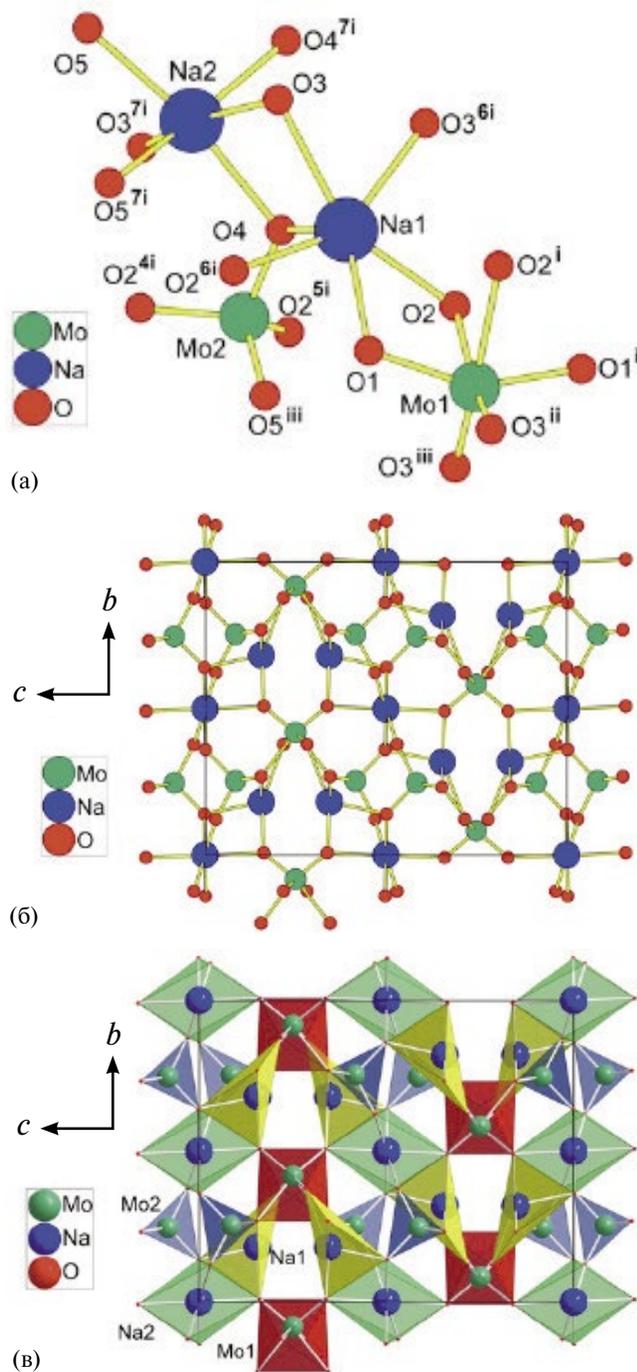
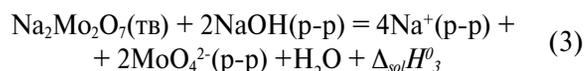
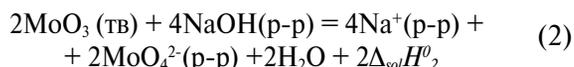
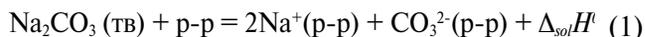


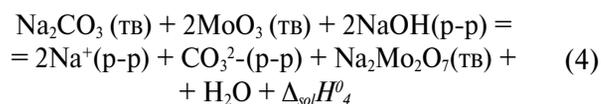
Рис. 3. Фрагмент структуры $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (а), проекция на плоскость bc (б), тот же фрагмент, где показаны только полиэдры (с).

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия экспериментов для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Структурная формула	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
Стехиометрическая формула	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
Молекулярный вес, г/моль	349.86
Размеры кристалла, мм	0.06×0.04×0.02
Температура, К	150(2)
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Cmca</i>
$a, \text{Å}$	7.1842(3)
$b, \text{Å}$	11.8334(5)
$c, \text{Å}$	14.7149(5)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	90
$\gamma, ^\circ$	90
$V, \text{Å}^3$	1250.97(9)
Z	8
Плотность (расчетная), г/см ³	3.715
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	4.131
Диапазон сбора данных по $2\theta, ^\circ$	от 2.768 до 33.094
Диапазон h, k, l ,	$-10 \leq h \leq 10$ $-18 \leq k \leq 17$ $-21 \leq l \leq 22$
Число измеренных рефлексов	8793
Число независимых рефлексов	1198
R_{int}	0.0245
Полнота сбора данных ($q = 25.25^\circ$), %	99.5
Макс. и мин. пропускание	0.696 и 0.747
Число рефл./огр./пар.	1198 / 0 / 59
S -фактор по F^2	1.126
R -фактор [$I > 2s(I)$]	$R_1 = 0.0160$ $wR_2 = 0.0348$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0.0197$ $wR_2 = 0.0355$
Макс. и мин. ост. эл. плотн., е/Å ³	0.519 и -0.846
CCDC-номер	2261941



С использованием закона Гесса можно получить:



Нами измерены энтальпии растворения карбоната натрия, оксида молибдена и димолибдата натрия в 0.2 М NaOH:

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 (\text{Na}_2\text{CO}_3, 298.15 \text{ K}) = -27.39 \pm 0.57 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 (\text{MoO}_3, 298.15 \text{ K}) = -78.84 \pm 4.38 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 (\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) = -57.12 \pm 1.03 \text{ кДж/моль}.$$

На основании измеренных экспериментальных данных энтальпий растворения реакций (1)–(3) была рассчитана энтальпия реакции (4). А далее, с использованием литературных данных по стандартным энтальпиям образования карбоната натрия, оксида молибдена, NaOH(p-p), $\text{Na}^+(\text{p-p})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{p-p})$, H_2O была рассчитана стандартная энтальпия образования монокристаллического димолибдата натрия. Литературные данные по стандартным энтальпиям образования были взяты из справочника [19]. Рассчитанная стандартная энтальпия образования монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ составляла:

$$\Delta_f H^0 (\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) = -2245.3 \pm 6.3 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 2. Координаты атомов и тепловые параметры независимой части

Ромбическая сингония, <i>Cmca</i> , $a = 7.1842(3)$, $b = 11.8334(5)$, $c = 14.7149(5)$ Å				
Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
Mo1	$\frac{1}{4}$	0.08245(2)	$\frac{1}{4}$	0.00499(5)
Mo2	$\frac{1}{2}$	0.25333(2)	0.58458(2)	0.00534(5)
Na1	$\frac{1}{2}$	0.31820(8)	0.34358(6)	0.01066(18)
Na2	0.74794(12)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.01008(19)
O1	$\frac{1}{2}$	0.12250(13)	0.28263(11)	0.0074(3)
O2	0.20098(17)	0.23172(9)	0.34506(7)	0.0088(2)
O3	0.69862(17)	0.49165(10)	0.33767(7)	0.0088(2)
O4	$\frac{1}{2}$	0.36025(13)	0.50161(12)	0.0099(3)
O5	1	0.62292(14)	0.53052(11)	0.0101(3)

Таблица 3. Выбранные межатомные расстояния и углы для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Расстояния, Å		Углы, °	
Mo1—O1	1.9186(6)	$\angle\text{O1—Mo1—O2}$	78.45(5)
Mo1—O2	2.2805(11)	$\angle\text{O3}^{\text{ii}}\text{—Mo1—O3}^{\text{iii}}$	102.62(5)
Mo1—O1 ⁱ	1.9186(6)	$\angle\text{O3}^{\text{ii}}\text{—Mo1—O2}^{\text{i}}$	89.46(5)
Mo1—O2 ⁱ	2.2805(11)	$\angle\text{Mo1—O3}^{\text{iii}}\text{—O1}$	99.65(5)
Mo1—O3 ⁱⁱ	1.7190(11)	$\angle\text{Mo1—O1—O3}^{\text{iii}}$	99.65(5)
Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	1.7190(11)	$\angle\text{O1—Mo1—O3}^{\text{ii}}$	98.12(5)
Mo2—O2 ⁴ⁱ	1.7855(12)	$\angle\text{O4—Mo2—O5}^{\text{iii}}$	108.75(5)
Mo2—O2 ⁵ⁱ	1.7855(12)	$\angle\text{O4—Mo2—O2}^{\text{4i}}$	109.35
Mo2—O4	1.7582(17)	$\angle\text{O2}^{\text{4i}}\text{—Mo2—O2}^{\text{5i}}$	107.94
Mo2—O5 ⁱⁱⁱ	1.7362(17)	$\angle\text{Mo2—O4—Na2}$	119.76(5)
Na1—O1	2.4834(18)	$\angle\text{Mo2—O4—Na1}$	121.90(5)
Na1—O2	2.3796(13)	$\angle\text{O1—Na1—O2}$	66.57(5)
Na1—O2 ⁶ⁱ	2.3796(13)	$\angle\text{O3—Na1—O4}$	82.08(5)
Na1—O3	2.5013(14)	$\angle\text{O3—Na1—O3}^{\text{6i}}$	69.57(5)
Na1—O3 ⁶ⁱ	2.5013(14)	$\angle\text{O2—Na1—O2}^{\text{6i}}$	129.05(5)
Na1—O4	2.378(2)	$\angle\text{O4—Na1—O2}^{\text{6i}}$	94.64(5)
Na2—O3	2.4168(10)	$\angle\text{O3—Na2—O5}$	108.96(5)
Na2—O3 ⁷ⁱ	2.4168(10)	$\angle\text{O4—Na2—O5}$	167.80(5)
Na2—O4	2.4307(12)	$\angle\text{O3—Na2—O4}$	82.78(5)
Na2—O4 ⁷ⁱ	2.4307(12)	$\angle\text{O3—Na2—O3}^{\text{7i}}$	163.14(5)
Na2—O5	2.3657(13)	$\angle\text{O5—Na2—O5}^{\text{7i}}$	80.11(5)
Na2—O5 ⁷ⁱ	2.3657(13)	$\angle\text{O4}^{\text{7i}}\text{—Na2—O3}^{\text{7i}}$	84.88(5)

Примечание. Элементы симметрии, используемые для создания эквивалентных атомов: (i) $\frac{1}{2}\text{-X}$, Y, $\frac{1}{2}\text{-Z}$; (ii) 1-X, $\frac{1}{2}\text{+Y}$, $\frac{1}{2}\text{-Z}$; (iii) $\frac{1}{2}\text{-X}$, $\frac{1}{2}\text{+Y}$, Z; (4i) $\frac{1}{2}\text{+X}$, $\frac{1}{2}\text{-Y}$, 1-Z; (5i) $\frac{1}{2}\text{-X}$, $\frac{1}{2}\text{-Y}$, 1-Z; (6i) 1-X, Y, Z; (7i) X, 1-Y, 1-Z.

Калориметрические эксперименты проводились в калориметре растворения с изотермической оболочкой. Детальное описание калориметра дано в работах [20, 21]. Калориметр представлял собой вакуумный сосуд Дьюара, помещенный в латунный цилиндр, внутри которого располагались термометр, устройство для разбивания ампул, нагреватель. Сигнал от термометра направлялся через интерфейс на компьютер и обрабатывался с использованием программ, написанных в программной среде MATLAB [20,21]. Для проверки правильности работы калориметра в нем растворяли стандартное вещество — хлорид калия. Полученное значение хлорида калия хорошо согласовывалось с литературными данными, представленными в работе [22].

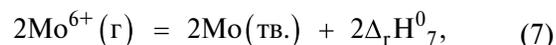
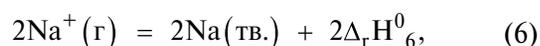
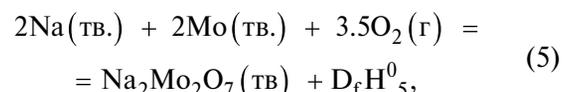
Ранее, в работе [19], была измерена стандартная энтальпия образования поликристаллического димолибдата натрия. Согласно представленным данным стандартная энтальпия образования поликристаллического димолибдата натрия составляет:

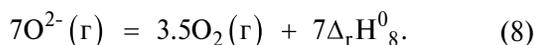
$$\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) = -2245.6 \pm 1.3 \text{ кДж/моль.}$$

Как можно видеть, величина, полученная в настоящей работе, в пределах погрешности хорошо согласуется со справочным значением, что свидетельствует о надежности полученных обеих стандартных энтальпий образования.

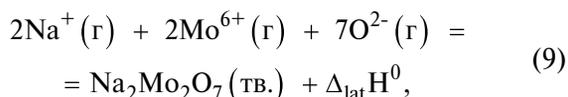
Одной из важных термодинамических характеристик является энтальпия решетки. Чем больше энтальпия решетки, тем соединение устойчивее и, соответственно, перспективнее для применения.

На основании измеренной стандартной энтальпии образования для монокристалла димолибдата натрия была рассчитана энтальпия решетки для этого соединения. Для расчета использовался цикл Борна–Габер, представленный ниже:

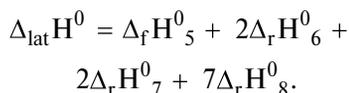




С использованием закона Гесса можно записать:



$\Delta_{\text{lat}}\text{H}^0$ — энтальпия решетки, которая может быть рассчитана следующим образом:



Для определения энтальпии решетки необходимы данные для энтальпии образования ионов Na^+ , Mo^{6+} , O^{2-} , которые были взяты из справочника [19] и представлены в табл. 4.

Таблица 4. Данные по энтальпиям реакций ионов Na^+ , Mo^{6+} , O^{2-}

Реакция	$\Delta_{\text{r}}\text{H}^0$, кДж/моль
$\text{Na}^+(\text{г}) = \text{Na}(\text{тв.})$	-603.4
$\text{Mo}^{6+}(\text{г}) = \text{Mo}(\text{тв.})$	-22463.9
$\text{O}^{2-}(\text{г}) = 1/2\text{O}_2(\text{г})$	-905.8

С использованием полученной в настоящей работе стандартной энтальпии образования соединения $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и данных, представленных в табл. 4, была рассчитана энтальпия решетки:

$$\Delta_{\text{lat}}\text{H}^0(\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7) = -54730 \text{ кДж/моль.}$$

Одной из важных областей в материаловедении является нахождение корреляций между термодинамическими и функциональными свойствами для того, чтобы понять в каком направлении изменяются функциональные свойства. В настоящей работе был изучен скинтилляционный кристалл. Одной из важных функциональных характеристик скинтилляционного монокристалла является длина волны люминесцентного излучения. Люминесцентные свойства димолибдата и дивольфрамата натрия были измерены в работе [23]. Длина волны люминесцентного излучения димолибдата натрия составляла 650 нм, а дивольфрамата — 540 нм. Основываясь на литературных данных, энтальпия решетки дивольфрамата натрия составляла: $\Delta_{\text{lat}}\text{H}^0(\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7) = -49030$ кДж/моль. Энтальпия решетки димолибдата составляла: $\Delta_{\text{lat}}\text{H}^0(\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7) = -54730$ кДж/моль. Как можно видеть, увеличение энтальпии решетки коррелирует с увеличением длины волны люминесцентного излучения.

Вторая часть настоящей работы посвящена измерению теплоемкости димолибдата натрия методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Теплоемкость монокристаллического $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ была измерена в интервале температур 320–785 К. Детальное описание процедуры измерений теплоемкости представлено в работах [24,25].

Измерения осуществлялись на установке DSC 404 F1 с использованием платиновых тиглей с корундовыми вкладышами и платиновых крышек со скоростью нагрева 6 К/мин в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин). Масса образца взвешивалась на электронных весах AND GH-252 с погрешностью не более 0.03 мг и составила 63.83 мг. Следует отметить, что масса исследуемого образца практически не изменялась после всех термических циклов (отличие составило 0.02 мг). Перед проведением каждого термического цикла рабочий объем установки откачивался до вакуума 1 Па и несколько раз промывался аргоном, чистота которого составляла 99.992 об.%, а основными примесями являлись: O_2 — 0.0001 %; N_2 — 0.0005 %; H_2O — 0.0004 %; CO_2 — 0.00002 %; CH_4 — 0.0001 %; H_2 — 0.0001 %. В качестве калибровочного образца использовался сапфир массой 85.28 мг. Погрешность измерения для данной установки оценивается в 2–3%, что было подтверждено экспериментами с образцами высокочистой платины и сапфира.

Образец для измерений был подготовлен следующим образом. Из монокристалла были вырезаны цилиндры размером $\varnothing 5 \times 1$ мм², которые плотно вставлялись в тигель для того, чтобы обеспечить хороший контакт тигля с образцом. Температурная калибровка была выполнена измерением температур фазовых переходов стандартных веществ (C_6H_{12} , Hg, KNO_3 , In, Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, CsCl).

Данные, полученные в последовательных термических циклах (кроме первого нагрева), очень хорошо согласуются между собой. Наличие небольшого излома при ~675 К на первом нагреве связано с отжигом исследуемого образца $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, при котором происходило удаление сорбированных веществ с поверхностей и снятие термических напряжений. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ для третьего нагрева представлена на рис. 4.

С использованием программного обеспечения Origin мы провели сглаживание температурной зависимости теплоемкости. Температурная кривая для монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ хорошо описывается кубическим полиномом:

$$\begin{aligned} C_{\text{p,m}}^0(T) &= -146.42585 + 0.37089 T - 3.33581 \times \\ &\times 10^{-4} T^2 + 1.14672 \times 10^{-7} T^3 \text{ (Дж/(К моль))}. \end{aligned}$$

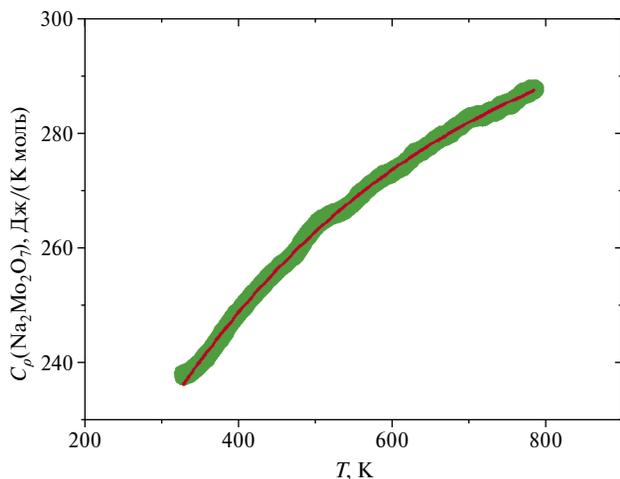


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Отклонение экспериментальных данных от данных, полученных по вышеприведенному кубическому полиному, не превышает 0.2%.

Как можно видеть, температурная кривая теплоемкости монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ является гладкой и не имеет каких-либо аномалий, то есть фазовые переходы для данного соединения в интервале температур 320–785 К отсутствуют.

Таким образом, мы провели термохимическое исследование монокристалла димолибдата натрия. Методом ДСК калориметрии была измерена теплоемкость в интервале температур 320–785 К. Методом калориметрии растворения измерена стандартная энтальпия образования и с использованием цикла Борна – Габера определена энтальпия решетки.

ВЫВОДЫ

1. Низкоградиентным методом Чохральского выращен монокристалл димолибдата натрия. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов с помощью комплекса программ SHELXL.

2. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии в интервале температур 320–785 К измерена температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Показано, что в исследуемом температурном интервале отсутствуют фазовые переходы.

3. С использованием метода калориметрии растворения определена стандартная энтальпия образования $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Определена энтальпия решетки $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ на основе полученной стандартной энтальпии образования с использованием цикла Борна – Габера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана РНФ (проект 19-19-00095-П). Н.И. Мацкевич, А.Н. Семерикова, В.Д. Григорьева, Д.В. Кочелаков, С.А. Лукьянова, В.Н. Шлегель, Е.Н. Ткачев выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (проект 121031700314-5) за пользование калориметром, установками для роста и дифрактометра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim H., Pandey I.R., Khan A. et al. // Cryst. Res. Technol. 2019. V. 54. P. 1900079.
2. Xu F., Zhang G., Luo M., Peng G. et al. // Nat. Sci. Rev. 2021. V. 8. P. 1.
3. Chen P., Chen Y., Jiang L. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 784. P. 370.
4. Aliane A., Avetissov I.Ch., Bariniva O.P. et al. // Nucl. Inst. Met. Phys. Res., Section A. 2020. V. 949. P. 162784.
5. Bekker T.B., Coron N., Danevich F.A. et al. // Astroparticle Phys. 2016. V. 72. P. 38.
6. Giuliani A. // J. Phys.: Conf. Series 2017. V. 888. P. 012239.
7. Tsydyypova B.N., Mazur M.M., Pavlyuk A.A. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. P. 936.
8. Matskevich N.I., Shlegel V.N., Semerikova A.N. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 1523.
9. Poda D.V. // Physics. 2021. V. 3. P. 473.
10. Matskevich N.I., Semerikova A.N., Shlegel V.N. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 850. P. 156683.
11. Vasiliev Ya.V., Borovlev Yu.A., Galashov E.N. et al. // Book: Scintillation Materials. Engineering, Devices, Application — Kharkov, Published by ISMA, 2011, 119.
12. Matskevich N.I., Semerikova A.N., Trifonov V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 166.
13. Borovlev Yu.A., Ivannikova N.V., Shlegel V.N. et al. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 229. P. 305.
14. Berge L., Boiko R.S., Chapellier M. et al. // J. Instrum. 2014. V. 6. P. 06004.
15. Novoselov I.I., Gileva O.V., Choe J.S. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 867.
16. Bruker AXS Inc. (2000–2012). APEX2 (Version 2012.2-0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2008/1). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. Diamond — Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact — Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany. <https://www.crystalimpact.de/diamond>

19. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
20. *Matskevich N.I., Krabbes G., Berastegui P.* // *Thermochim. Acta* 2003. V. 397. P. 97.
21. *Matskevich N.I., Wolf Th., Pochivalov Yu.I.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 2581.
22. *Kilday M.V.* // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1980. P. 467.
23. *Gavrilova T.A., Ivannikova N.V., Shlegel V.N. et al.* // *Solid State Phen.* 2014. V. 213. P. 160.
24. *Minenkov Yu.F., Matskevich N.I., Stenin Yu.G. et al.* // *Thermochim. Acta* 1996. V. 278. P. 1.
25. *Matskevich N.I., Wolf Th., Pischur D. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 124. P. 1745.